

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-068855

(43)Date of publication of application : 23.03.1993

---

(51)Int.Cl.

B01D 53/36

B01D 53/36

B01J 23/40

F01N 3/08

F01N 3/10

F23J 15/00

---

(21)Application number : 04-038475

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL

(22)Date of filing : 29.01.1992

(72)Inventor : KOBUCHI TAMOTSU  
OGATA ATSUSHI  
MIZUNO KOICHI  
OI AKIHIKO  
OUCHI HIDEO

---

(30)Priority

Priority number : 403 3130    Priority date : 01.02.1991    Priority country : JP

---

(54) REMOVING METHOD FOR NITROGEN OXIDE IN GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove nitrogen oxides in gas by using a solid catalyst under coexistence of an org. compd.

CONSTITUTION: Nitrogen oxides in gas are removed by bringing the gas containing nitrogen oxides into contact with a solid catalyst under coexistence of an org. compd. As for the org. compd., methyl tert-butylether is directly added to the gas. Further, the solid catalyst consists of at least one element of Rh, Ru and Pt deposited on an activated alumina.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.01.1992

[Date of sending the examiner's decision of

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-68855

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	1 0 1 Z	9042-4D		
	1 0 2 B	9042-4D		
B 0 1 J 23/40		A 8017-4G		
F 0 1 N 3/08		B 7910-3G		
3/10		A 7910-3G		

審査請求 有 請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

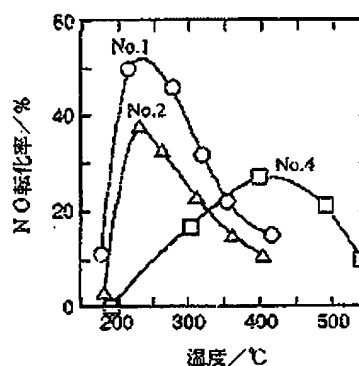
(21)出願番号	特願平4-38475	(71)出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22)出願日	平成4年(1992)1月29日	(72)発明者	小淵 存 茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院 資源環境技術総合研究所内
(31)優先権主張番号	特願平3-31304	(72)発明者	尾形 敦 茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院 資源環境技術総合研究所内
(32)優先日	平3(1991)2月1日	(72)発明者	水野 光一 茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院 資源環境技術総合研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)指定代理人	工業技術院資源環境技術総合研究所長 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 気体中の窒素酸化物の除去方法

(57)【要約】

【目的】気体中に含まれる窒素酸化物を、有機化合物共存下で固体触媒を用いて除去する。

【構成】有機化合物の共存下で窒素酸化物を含む気体を固体触媒と接触させることにより該気体中の窒素酸化物を除去する方法において、該有機化合物としてメチルtert-ブチルエーテルを直接該気体に添加することを特徴とする方法、及び、該固体触媒がRh、Ru、Ptのうちの少なくとも一種類を活性アルミナに担持したものであることを特徴とする方法。



BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平5-68855

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機化合物の共存下で窒素酸化物を含む気体を固体触媒と接触させることにより該気体中の窒素酸化物を除去する方法において、該有機化合物としてメチルtert-ブチルエーテルを該気体に添加することを特徴とする方法。

【請求項2】 有機化合物の共存下で窒素酸化物を含む気体を固体触媒と接触させることにより該気体中の窒素酸化物を除去する方法において、該固体触媒として、Rh、Ru、及びPtの中から選ばれた少なくとも一種の金属を活性アルミナに担持したものをを用いることを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ディーゼルエンジンやボイラー等の燃焼排ガスや硝酸関連工業における排ガス等に含まれる窒素酸化物（以下NOxと表記する）の除去方法、すなわち、大気汚染防止技術に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】内燃機関、ボイラー、室内暖房用等の燃焼機器から排出されるNOxによる大気汚染が現在深刻な状況にある。これらの排ガス中のNOxを浄化するシステムの開発が強く望まれている。最近特に問題となっているNOx発生源はディーゼル自動車や各種のボイラーで、それらの排ガス中には高濃度の酸素が共存し、さらに、燃料由来の硫黄酸化物も含まれている。このため、触媒によるNOx除去は極めて困難であった。しかし、近年、プロパンをはじめとする有機化合物を還元剤とし、また、水素型モルデナイト等の固体触媒を用いることにより、酸素共存下の窒素酸化物を除去する方法が見いだされ（特開平2-149317）、その実用化が有望視されている。しかし、未だ、実用上最適な還元剤や、自動車排ガス処理用としても使用しうるだけの高活性、高耐久性を有する触媒は見いだされていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、有機化合物を還元剤として用いる気体中の窒素酸化物を除去する方法において、その窒素酸化物を高い除去率で除去することを可能にする還元剤及び固体触媒を提供することをその課題とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、有機化合物によるNOx選択還元反応の機構に関して鋭意研究した結果、有機化合物が固体触媒の作用により熱分解あるいは部分酸化することによって固体触媒表面に生成する炭素種（コーク）が、直接NOxと選択的に反応する高活性な中間体であることを見いだした。そこで、このような炭素種が生成しやすい有機化合物を探索した結果、メチルtert-ブチルエーテル（以下MTBEと略す）が本

2

反応の還元剤として極めて有効であることを見いだした。MTBEは従来より排ガス浄化に有効な燃料添加剤であると言われているが、本発明では、燃料の一部ではなく、処理すべきNOxを含む排ガス等の気体に直接、噴霧あるいは気化して添加するものである。添加量としては、おおむね気体中に含まれるNOx量に対してモル比で0～1の間でよい。

【0005】一方、固体触媒の種類に関しても上記の研究結果に基づき、有機化合物のクラッキングを促進するものが有効との類推から、石油改質で実用化されているPt担持アルミナ触媒の性能を調べた結果、MTBEのみならずプロピレン等、従来検討されていた還元剤を用いた場合でも200～250℃という比較的低い温度でNOxを選択還元できることを見いだした。さらに、同種類の触媒として、同じく活性アルミナにRh、Ru、Ir、Pdを担持した触媒を検討した結果、これらのうち、Rh及びRuが250～350℃でPt以上の性能を発揮することを見出した。

## 【0006】

【実施例】以下、本発明で見出した還元剤と触媒の効果を実施例にて示す。

## 【0007】実施例1

図1は、MTBEの性能をプロピレンと比較した結果である。実験は固定床常圧流通型反応器を用いて行い、触媒としてはγ-アルミナ1gを使用し、また、反応ガスとしてはNO 1000ppm、酸素 5%に加えてMTBEを280～840ppmあるいはプロピレンを450～1400ppm含むHeガスを毎分160mlの流速で流した。図1中、実線はMTBEを用いた場合の結果を、破線はプロピレンを用いた場合の結果を表す。これより、等しい炭素数供給量で比較した場合、MTBEの方がプロピレンと比較して、通常の燃焼排ガス温度に相当する300～450℃の範囲で高いNO除去効率を発揮することがわかる。

## 【0008】実施例2

図2は、プロピレンを還元剤とし、それぞれ1wt%のRh、Ru、Pt、Ir、Pdをγ-アルミナに担持した触媒の活性を調べた結果である。反応条件は、触媒量：1g、反応ガス：Heガス希釈でNO 1000ppm、酸素 5%、プロピレン 1000ppm、反応ガス流量：160ml/分である。化学発光式NOx計により反応によるNOの転化率を求めた。これより、Rh及びRuが300～350℃で、Ptが約250℃で高いNO除去性能を示すことが明らかである。

【0009】また、図3は図2で示した試験において、Rh担持触媒についてNOの転化量と併せて、ガスクロマトグラフ及び赤外吸収式ガス分析計を使用して生成物中の窒素分子、二酸化炭素、一酸化炭素の濃度を調べた結果である。これより、Rhが高い性能を発揮する300℃及び350℃において、転化したNOの90%以上が全く無害な窒素分子になっていることが確認される。

(3)

特開平5-68855

3

4

## 【0010】実施例3

図4は、MTBEを還元剤とし、それぞれ1wt%のRh、Ru、Pt、Pdを $\gamma$ -アルミナに担持した触媒の活性を調べた結果である。反応条件は、還元剤としてプロピレンの代わりにMTBE 840ppmとしたほかは図2の場合と同じである。プロピレンを還元剤とした場合と同様に、300°C付近でRhとRuが、250°C付近でPtが高いNO除去性能を発揮することがわかる。全般的に、最高活性はプロピレンの場合よりも高い。

## \*【0011】実施例4

図5は、実際のディーゼルエンジン排ガスを用いて貴金属担持触媒の性能を検証した結果を示すものである。触媒はいずれも直径30mm、高さ50mmの円筒型ハニカムモノリス（セル密度=400セル/平方インチ）に担持したものであり、触媒の各構成成分の種類と担持量は下記の表1に示す通りである。

【0012】

\*【表1】

No	酸化物成分		遷移金属成分	
	種類	担持率(%)	種類	担持率(%)
1	$\gamma$ -アルミナ	10	Pt Rh	0.2 0.04
2	$\gamma$ -アルミナ	10	Pt	0.2
3	$\gamma$ -アルミナ	10	—	—
4	ZSM-5型ゼオライト (Si/Al=11)	25	Cu	2.0

【0013】このうち、No.1及び2が本発明の貴金属系触媒であり、No.3及び4は参照触媒である。硫黄分を含まない燃料を使用し、排気量0.54リットルの単気筒副型ディーゼルエンジンを1000rpm、30%負荷にて運転した。この時の空燃比はA/F約40で、排ガス中のNOx濃度は約800ppmであった。この排気ガスの一部（流速：10リットル/分）を吸引し、排ガス中の黒煙をフィルターにより除いた後、NOxと等モルのプロピレンを加え、200～550°Cの温度に保持した上記のハニカム担持触媒に通した。その結果、図5からわかる通り、Pt/Rh又はPtをアルミナに担持した触媒が、従来最高活性と考えられていたCu/ZSM-5系触媒に比べ最高活性が約2倍で、しかもこれがより低温で実現された。また、アルミナのみからなる触媒は、実排ガスではほとんど活性がなかった。

## 【0014】実施例5

図6は、表1のNo.1、2、4の触媒について、硫黄を含む燃料を使った場合に排出されるディーゼル排ガス中で使用した際の活性の経時変化を調べた結果である。実験条件は、0.4wt%の硫黄分を含む燃料を使用し、それぞれの触媒について、活性がほぼ最高となる290°C、270

30 °C、450°Cに温度を保持したこと以外は実施例4と同じである。この条件では、排ガス中に最高200ppm（重量比）の二酸化硫黄が存在すると推定される。図6より、Cu/ZSM-5系触媒では450°Cという高温でも活性低下が著しいのに対して、Pt/Rh系及びPt系触媒では活性低下がほとんどないことが確認された。

【0015】

【発明の効果】本発明により、有機化合物によるNOx選択還元において、従来にない大きいNOx除去速度と高効率を持つ還元剤が得られ、また、250～300°Cという低温でのNOx除去も実現できる。さらに、本発明で得られた触媒は、硫黄、水分に対して耐久性も高く、耐熱性にも優れている。従って、多様な燃焼機器の排ガス処理、特にディーゼルエンジン、リーンバーンエンジンの排ガス等、従来NOxを除去することが不可能であったガスの浄化技術として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、 $\gamma$ -アルミナ上での有機化合物によるNOの選択還元において、MTBEの性能をプロピレンと比較した結果である。横軸は触媒温度を、縦軸は化学発光式NOx計を用いて測定したNO転化率である。触媒

(4)

特開平5-68855

5

量: 1 g. 反応ガス: NO 1000ppm, 酸素 5%, MTBE (実線): 280 (丸), 560 (三角), 840ppm (四角), あるいはプロピレン (破線): 450 (丸), 900 (三角), 1400ppm (四角). 希釈ガス: He. 反応ガス流量: 150ml/min.

【図2】図2は、プロピレンを還元剤として、それぞれ1wt%の貴金属をγ-アルミナに担持した触媒の活性を調べた結果である。横軸は触媒の温度、縦軸は化学発光式NOx計を用いて測定したNO転化率である。担持金属: Rh (丸), Ru (四角), Pt (バツ), Ir (三角), Pd (ダイヤ). 触媒量: 1 g. 反応ガス: NO 1000ppm, 酸素 5%, プロピレン 1000ppm, Heガス希釈. 反応ガス流量: 150ml/min.

【図3】図3は、図2の試験におけるRh担持触媒について、NOの転化率と併せて、生成物中の窒素分子、二酸化炭素、一酸化炭素の濃度を調べた結果である。測定方法は、窒素分子及び一酸化炭素: TCD検出器付ガスクロマトグラフ、二酸化炭素: 赤外線吸収式ガス分析計。

【図4】図4は、MTBEを還元剤として、それぞれ1wt%の貴金属をγ-アルミナに担持した触媒の活性を調べた結果である。担持金属: Rh (丸), Ru (四角), \*

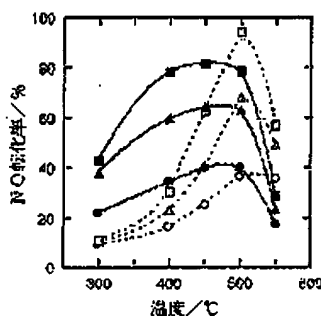
6

\* Pt (バツ), Pd (ダイヤ). 反応条件: 還元剤としてプロピレンの代わりにMTBE 840ppmとしたほかは図2の場合と同じ。

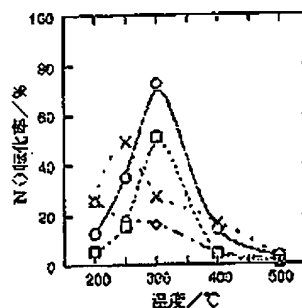
【図5】図5は、実際のディーゼルエンジン排ガスを用いて貴金属担持触媒の性能を検証した結果を示すものである。触媒形態: 直径30mm, 高さ50mmの円柱型ハニカムモノリス (セル密度=400セル/平方インチ) に担持。担持触媒の種類及び量: 本文表1中の番号に対応。燃料: 硫黄分非含有軽油相当成分。エンジンの種類: 排気量0.54リットル、圧縮比21.2、単気筒副室型ディーゼルエンジン。エンジン運転条件: 1000rpm, 30%負荷。排出ガスの前処理: フィルターにて排ガス中の黒煙を除去後、NOxと等モルのプロピレンを添加。排ガス流量: 各モノリス触媒に対して10リットル/分。

【図6】図6は、本文表1中のNo.1, 2, 4の触媒について、硫黄を含む燃料を使った場合に排出されるディーゼル排ガス中で使用した際の活性の経時変化を調べた結果である。実験条件: 0.4wt%の硫黄分を含む燃料を使用し、それぞれの触媒について、活性がほぼ最高となる290℃(No.1), 270℃(No.2), 450℃(No.4)に温度を保持した以外は図5と同じ。

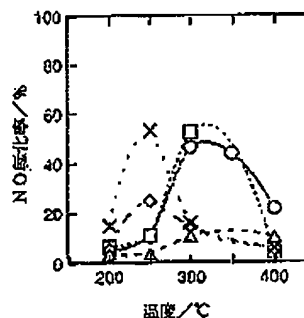
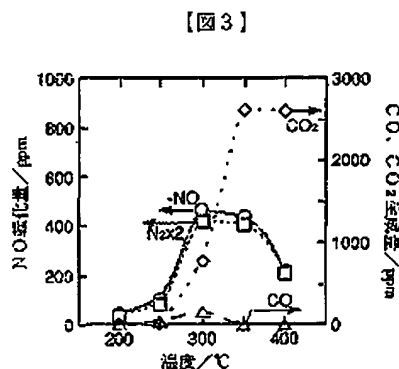
【図1】



【図2】



【図4】

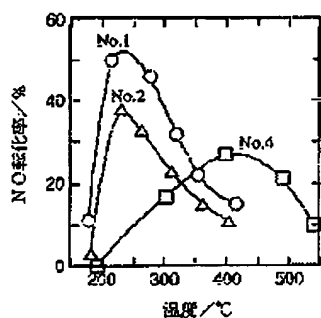


BEST AVAILABLE COPY

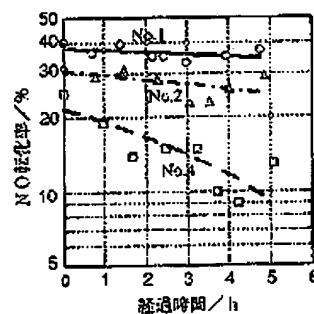
(5)

特開平5-68855

【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成4年3月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

\* 【手続補正2】

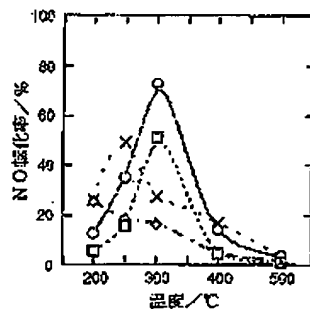
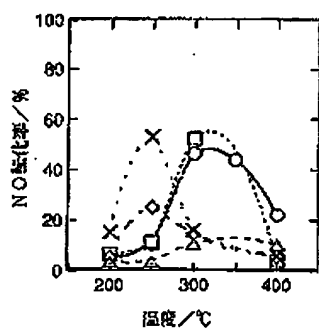
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】



\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F 2 3 J 15/00

識別記号

庁内整理番号

A 6850-3K

F I

技術表示箇所

(72)発明者 大井 明彦

茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院

資源環境技術総合研究所内

(72)発明者 大内 日出夫

茨城県つくば市小野川16番3 工業技術院

資源環境技術総合研究所内

BEST AVAILABLE COPY